

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

68/68 ©Derwent

AN - 1989-335939 [46]

XA - C1989-148938

TI - Water-contg. urethane resin gel compsns. - comprising isocyanate prepolymer, (B) water and lower mol. wt. glycol

DC - A25 A94

PA - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM KK

NP - 1

NC - 1

PN - JP01249820 A 19891005 DW1989-46 4p *

PR - 1988JP-0079872 19880331

AB - JP1249820 A

Polyurethane resin gel compsns. comprise (a) urethane prepolymer obtd. by reacting (1) polyoxy gps. terminate glycol contg. units of ethyleneoxide, and (2) isocyanate cpds. contg. poly(NCO) gps.,

(b) water and (c) lower mol.wt. glycol.

Specifically (1) includes polyester polyol or polyether polyol.

(2) includes diphenylmethane diisocyanate polymethylene polyphenylene polyisocyanate, isophorone diisocyanate or hexamethylene diisocyanate. (1) and (2) are mixed (1/1.1-1/10 by equivalent) and agitated. The glycol (c) includes cpds. with

mol.wt. of 50-500 having the formula; $C_pH_2p-q+2(OH)q$ (p is 2-10; q is 1-4). A ratio of the water (b) and cpd. (c) is 20-90 mpts.wt.

and 80-1 pts.wt. A content of the cpd. (a) 1-40 pts.wt. based on total amts. of (b) and (c). The comps. may contain pigments, inorganic fillers, organic fillers or other additives.

USE/ADVANTAGE - Water-contg. polyurethane resin gel with good dispersibility, is obtd. efficiently. The gel has higher elastic modulus or higher softness, and is used for cushioning materials sealing materials, packing materials or sound absorbing materials.

(Dwg. 0/0)

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-249820

⑬ Int. Cl. *

C 08 G 18/10
18/48
C 08 L 75/08

識別記号

NFT
NDZ
NFY

庁内整理番号

7602-4 J
7602-4 J
7602-4 J

⑭ 公開 平成1年(1989)10月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ゲル状含水ウレタン樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-79872

⑯ 出願 昭63(1988)3月31日

⑰ 発明者 田村 裕司 和歌山県和歌山市大谷845-63

⑰ 発明者 伊藤 七之助 大阪府和泉市青葉台11-11

⑰ 発明者 恒川 保治 大阪府泉南郡熊取町五門456-19

⑰ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑰ 代理人 弁理士 高橋 勝利

明細書

1. 発明の名称

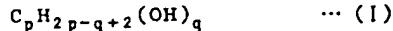
ゲル状含水ウレタン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) エチレンオキサイドを主な構成単位とした末端基に2個以上の水酸基を有するグリコール成分と2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート成分とを反応させて得られたウレタンアレポリマー、(B) 水、(C) 低分子量グリコールの混合物からなることを特徴とするゲル状含水ウレタン樹脂組成物。

2. グリコール成分の構成単位がエチレンオキサイドとして50重量%以上で、かつ平均分子量1000~10000であるポリオキシアルキレングリコールであることを特徴とする請求項1のゲル状含水ウレタン樹脂組成物。

3. 低分子量グリコール(D)が下記の一般式(I)



(式中、pは2~10、qは1~4の整数)

で表わされる分子量50~500の低分子量グリ

コールである事を特徴とする請求項1のゲル状含水ウレタン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、分散性に優れ、かつ高弾性のものから超柔軟なものまで幅広い特性のものが得られるゲル状含水ウレタン樹脂組成物に関するものであり、更に水の蒸散の少ないゲル状含水ウレタン樹脂組成物に関するものである。

(従来技術及びその課題)

従来、ゲル状ウレタン樹脂として公知のものは、特公昭46-25988号公報に示されるポリエチレングリコールの分子量1000~20000を原料とするものや、特開昭49-76994号公報に示されるエチレンオキサイドと他のアルキレンオキサイドから成る水酸基1つ当りの平均分子量が1000~4000の混合ポリアルキレングリコールランダム重合体を原料とするものがあり、これらはそれぞれイソシアネート類と反応させて得た反応生成物を過剰の水と反応させてゲル状含水ウレタン樹脂を

得るものである。

しかしながら、上記の公知の技術には、問題が残されている。即ちこれらは、いずれも得られた反応生成物（ウレタンプレポリマー）を水に分散させ固化させているが、水のみを使用する為、特に高弾性のゲル状含水ウレタン樹脂を得る場合にウレタンプレポリマーを多量（通常15重量%程度以上）に使用すると、炭酸ガスの発生量が多くなり発泡体となって均一なゲル状含水ウレタン樹脂が得られない、逆に、特に柔軟なゲル状含水ウレタン樹脂を得る為、ウレタンプレポリマーの量を減らし、5～10重量%程度にすると、もはや均一なゲルを形成しない。

又、系中に通常85～95重量%の大量の水を含有している為、水の蒸散が激しくこの点も工業的使用にとって大きな問題である。

本発明者らは、柔軟なものから高弾性のものまで安定したゲル状含水ウレタン樹脂が得られ、しかも、比較的水の蒸散の少ないゲル状含水ウレタン樹脂を得るべく鋭意研究の結果、本発明を完成

ム共重合させたものである。エチレンオキサイド単位がグリコール成分中50重量%より少ないとゲル状となりにくいので、本発明の組成物が得られない。エチレンオキサイド単位は、他のグリコール中の構成単位であってもよい。このグリコール成分には、その他のグリコールを1種以上併用してもよい。

他のグリコール成分としては、例えば一般的のウレタン樹脂の製造に用いられる種々のポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリオールが挙げられる。ここで言うポリエステルポリオールとは多価アルコールと多塩基性カルボン酸の縮合物、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールの縮合物などが挙げられ、これらに使用される多価アルコールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパンなどが挙げられ、多塩基性カルボン酸としては例えばアシピン酸、グルタル酸、アセライン酸、フマル酸、マレ

するに至った。

（課題を解決する為の手段）

即ち、本発明は(A)エチレンオキサイドを主な構成単位とした末端基に2個以上の水酸基を有するグリコール成分と2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート成分とを反応させて得られたウレタンプレポリマー、(B)水、(C)低分子量グリコールの混和物からなることを特徴とするゲル状含水ウレタン樹脂組成物を提供するものである。

（構成）

本発明のウレタンプレポリマー(A)のグリコール成分は、エチレンオキサイド単位を好ましくはグリコール成分中の50重量%以上、特に好ましくは60～95重量%含有するものである。好ましくは、ポリオキシアルキレングリコールであり、その平均分子量は、好ましくは1,000～10,000である。このポリオキシアルキレングリコールは、開始剤及びエチレンオキサイドと共に他のオキサイドとしてプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等を触媒の存在下に5～50重量%ランダ

イン酸、フタル酸、テレフタル酸、ダイマー酸、ピロメリット酸などが挙げられる。又、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールの縮合物としてはヒマシ油、ヒマシ油とエチレングリコール、プロピレングリコールなどの反応生成物も有用である。更にポリエステルポリオールとしては、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオール類も用いる事が出来る。このラクトン系ポリエステルポリオール類としては、先に述べた多価アルコール類に ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等の一種又は二種以上を付加重合させたものがいずれも使用出来る。ポリエーテルポリオールとしては例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどのアルキレンオキサイドの一種もしくは二種以上を、2個以上の活性水素を有する化合物に付加重合せしめた生成物であり、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられる公知のポリエーテルポリオールがい

それも使用できる。この場合2個以上の活性水素を有する化合物としては、例えば先に述べた多価アルコール、多塩基性カルボン酸の他、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類、エタノールアミン、プロパノールアミンなどのアルカノールアミン類、レゾルシン、ビスフェノールの如き多価フェノール類、ヒマシ油などが挙げられる。

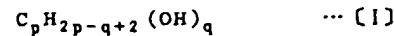
グリコール成分は、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールの一種もしくは二種以上を用い、更にグリコール成分中に先に述べた多価アルコールの如き低分子量グリコールを併用しても良い。

末端に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート成分とは、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられる種々のものが使用でき、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビス(ジイソシアナトト

と)を反応せしめて得られるが、グリコール成分とイソシアネート成分との反応モル比は、イソシアネート過剰であるのが望ましく、その比率は任意でよく配合比、反応性等の条件もふまえて設定すればよいが通常1/1.1以上、好ましくは1/1.3～1.0、特に1/1.6～3である。1/1.1よりも1/1に近づけると、樹脂の粘度が高くなりすぎ使用しづらくなる。逆にこれ以上にイソシアネート成分を過剰にすると相対的にグリコール成分中のポリオキシアルキレングリコールの含有率が下がり水(B)、低分子量グリコール(C)の混和物との親和性が低下するだけでなく混和する時に発泡もしやすくなる。

低分子量グリコール(C)は、好ましくは親水性の液状化合物であり、分子量50～500のもので、下記一般式(I)で表わされる化合物である。

一般式(I)



(式中、pは2～10、qは1～4の整数)

こうした化合物の具体例としては、メタノール、

リル)フェニルメタン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート化合物も使用出来るが、より好ましくは脂肪族系又は脂環族系のポリイソシアネート化合物を用いるのが黄変を防ぐ意味からも好ましい。脂肪族系又は脂環族系のポリイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート)、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等である。

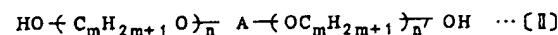
本発明に用いられるイソシアネート成分は、2種以上のポリイソシアネート化合物を併用してもよく、特に脂肪族系又は脂環族系ポリイソシアネート化合物に芳香族系ポリイソシアネート化合物を耐黄変性を損なわない程度併用してもよい。

本発明で用いられるウレタンプレポリマー(A)は、好ましくはグリコール成分とイソシアネート成分

エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。pおよびqが上記範囲外の場合には水との相溶性が悪く使用困難である。

この他に下記一般式(II)で示される低分子量グリコールの内、親水性の液状化合物も使用できる。

一般式(II)



(式中、Aは芳香族を含む基、nおよびn'は8以下)の整数、mは整数

こうした化合物の具体例としては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド付加物である。

これら低分子量グリコール(C)を水(B)と併用する事は、ウレタンプレポリマー(A)の分散性が良くなるだけでなく、ウレタンプレポリマー(A)の量を増やしても組成物が発泡しにくくなる。又、同じウレタンプレポリマー(A)を用いた場合には、水だけ

の場合に比べ、該(C)を併用したことにより同じ添加量でより柔軟なゲル状弾性体が得られ、更に従来水だけでは困難であった圧縮強度が 0.2 kg/cm^2 以下というような超柔軟な弾性体も得る事ができ、又、水の蒸散を防ぐ上でも効果がある。

更に、低分子量グリコール(C)を併用すると水だけでは得られない粘着性のあるゲル状弾性物を得る事も出来る。

水(B)と低分子量グリコール(C)の混合比は、用いるウレタンプレポリマー(A)の種類にもよるが、一般に水(B) 20～99重量部、低分子量グリコール(C) 80～1重量部であり、特に水(B) 50～95重量部、低分子量グリコール(C) 50～5重量部が好ましい。20重量部よりも水を少なくすると、ゲル状含水ウレタン樹脂を得るのが困難になるし、99重量部よりも多くするとプレポリマー(A)が分離してしまうので好ましくない。低分子量グリコール(C)を1重量部より少なくすると低分子量グリコール(C)併用の効果が顕著に現われない。又80重量部より多くなるとゲル状含水ウレタン樹脂組

応促進剤を加えなくても充分進行するが、反応を促進またはおくらせることを目的として3級アミン化合物等の塩基性物質または酢酸等の酸性物質を使用することにより、速度を調節することができる。

その他に反応系に種々の添加剤を使用することができる。例えば、顔料、染料などの着色剤、石膏、シリカ、鉄粉などの無機質充填剤、セルローズ、澱粉などの有機質充填剤を添加することにより、それら特性を付与したゲル状含水ウレタン樹脂組成物を得ることができる。

得られた本発明組成物の50%圧縮強度は、好ましくは 0.2 kg/cm^2 以下である。

(効果)

特に顕著な効果は、分散性に優れ、発泡する事なく高弾性のものから超柔軟なものまで幅広いゲル状含水ウレタン樹脂が得られる点にある。しかも得られた該組成物は、水の蒸散も少なく、必要に応じて独特の粘着性を有するものも得られる。

従って、本発明の組成物は、各種クッション材

成物を得るのが困難である。

水(B)、低分子量グリコール(C)混合物とウレタンプレポリマー(A)の混合比率は、水(B)と低分子量グリコール(C)の混合物100重量部に対しウレタンプレポリマー(A) 1～40重量部、特に5～30重量部が好ましい。

1重量部よりもウレタンプレポリマー(A)が少ないと、ゲル状含水ウレタン樹脂組成物を得るのが困難になる。逆にウレタンプレポリマーを40重量部よりも多くすると炭酸ガスの発生量が多くなり、均一なゲル状含水ウレタン樹脂組成物が得られない。

本発明では、水(B)と低分子量グリコール(C)の混合物がウレタンプレポリマー(A)に対して、当量的には大過剰に存在する為に、ほとんどのOH成分が未反応のまま残り組成物を形成する。組成中のごく一部分が反応してウレタン結合を形成しており、残存イソシアネートがほとんどない。

本発明のこの水(B)、低分子量グリコール(C)とウレタンプレポリマー(A)との一部の架橋反応は、反

(イス、ソファー、座ブトン)、衛生吸収材、制振材、シーリング材、パッキング、土壤改良材、水耕栽培用土台として、更にメントール等の薬を入れてパッピング材塗布層としても使用できる。

以下に本発明を実施例で詳細に説明するが文中特に断わりのない限り、「部」と「も」は重量基準であるものとする。

(ウレタンプレポリマーの合成例)

合成例 1

エチレングリコールを開始剤とし、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド = 85/15(モル比)をランダム重合した平均分子量3000のポリオキシアルキレングリコール④とトリレンジイソシアネート(TDI-80)をグリコールとイソシアネートのモル比が1:2になる様に仕込み窒素ガス気流下、80℃で5時間反応させ、目的とするウレタンプレポリマー①を得た。

合成例 2

ポリオキシアルキレングリコール④と、グリセリンを開始剤とし、エチレンオキサイド/プロピ

レンオキサイド = 75/25%) をブロック重合した平均分子量 4300 のポリオキシアルキレングリコール⑩を④/⑩ = 50/50%) の割合で用い、シフェニルメタンジイソシアネートをグリコールとイソシアネートのモル比が 1 : 2.2 になる様に仕込み、窒素ガス気流下、80℃で4時間反応させ目的とするウレタンプレポリマー②を得た。

合成例 3

ポリオキシアルキレングリコール⑩と、トリメチロールプロパンを開始剤とした平均分子量 400 のポリプロピレングリコール⑩を 20/1 の割合で用い、トリレンジイソシアネートをグリコールとイソシアネートのモル比が 1 : 2.1 になる様に仕込み、80℃で4時間反応させ目的とするウレタンプレポリマー③を得た。

合成例 4

ポリオキシアルキレングリコール⑩と、グリセリンに ϵ -カプロラクトンを付加重合した平均分子量 500 のポリエステルポリオールを 20/1 の割合で用い、トリレンジイソシアネートをグリコ

ールとイソシアネートのモル比が 1 : 1.9 になる様に仕込み、80℃で5時間反応させ、目的とするウレタンプレポリマー④を得た。

〈ゲル状含水ウレタン樹脂の製法〉

先に得たウレタンプレポリマーを所定量の水、低分子量グリコール混和物又は水だけを入れたピーカー中に所定濃度になる様に添加し、ガラス棒で均一になる様に約 30 秒間混合する。そのまま室温で放置すると通常数分間で目的とするゲル状含水ウレタン樹脂が得られる。

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4

表 1

アレボリマー の種類	低分子量グリコールの種類	アレボリマー の分子量		アレボリマー 添加量 (g)	アレボリマー の状態	分散性試験 良好
		水/低分子量 グリコール (g)	2.5 グリコール (g)			
実施例 1	①	70/30	2.5	高彈性ゲル	・	・
	②	・	・	・	・	・
	③	・	・	・	・	・
	④	・	・	・	・	・
比較例 1	①	なし	100/0	・	発泡	・
	②	・	・	・	・	・
	③	・	・	・	・	・
	④	・	・	・	・	・
	⑤	・	・	・	・	・

実施例 1 ~ 4 ではいずれも高弾性ゲルが得られるが、比較例 1 ~ 4 では低分子量グリコールを入れない為いずれも発泡し満足なものが得られなかつた。

実施例 5、比較例 5 ~ 6

表 - 2

プレポリマーの種類	低分子量グリコールの種類	低分子量グリコールの添加量 (%)	水/低分子量グリコールの添加量 (%)	ゲルの状態	ゲルの状態	硬さ *
実施例5	④ エチレン	85/15	10	超柔軟ゲル	6.0	
比較例5	④ グリコール	なし	100/0	5	均一なゲル	—
〃 6	④ エチレン	—	—	10	柔軟ゲル	17.0

* JIS K 6401

表 - 3

プレポリマーの種類	低分子量グリコールの種類	水/低分子量グリコールの添加量 (%)	ゲル状物の重量変化 (%)		
			3日後	7日後	21日後
実施例6	③ グリセリン	75/25	15	900	820
比較例7	③ —	—	100/0	15	900

実施例6、比較例7ともに $15 \times 15 \times 4\text{cm}$ の直方体状の組成物の成形物を作りこれを空中につるしてその重畠変化をみた。

実施例6と比較例7では明らかに水の蒸散に差が見られ、本発明の組成物は水の蒸散防止にも効果であることが確認された。

実施例7 衛生吸収性(鉄球落球テスト)試験

直径7.5mm、厚さ1.5mmのプラスチック板上に厚み2.0mmに統一した下記表-4の各種試料をのせ、重量7.5gの鋼球を高さ1.5cmから自由落下させた。

その際の衝撃荷重を各々測定し、比較すると表-3のごとくである。

$$\text{衝撃吸収率}(\%) = \frac{\text{プランクの試料をのせた場合の衝撃荷重} - \text{合の衝撃荷重}}{\text{プランクの衝撃荷重}} \times 100$$

本発明の組成物が衝撃吸収性に優れたものであることを確認した。

代理人 弁理士 高橋勝利

表 - 4

試 料	衝撃荷重 (kg)	衝撃吸収率 (%)
プランク (試料なし)	1.2.2	—
天然ゴム	1.1.2	8.2
シリコングム	1.0.9	1.0.7
ブチルゴム	8.6	2.9.5
ポリウレタンフォーム (d=0.038/cm ²)	7.3	4.0.2
スチロール (d=0.01 ")	6.3	4.8.4
ポリエチレンフォーム (d=0.03 ")	4.4	6.3.9
本発明 (実施例5)	0.7	9.4.3